

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002003

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 010 680.0  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 April 2005 (26.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

19. 04. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 010 680.0

**Anmeldetag:** 04. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** Zimmer Aktiengesellschaft, 60388 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten  
Polyestern in der festen Phase

**IPC:** C 08 G 63/78

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 8. April 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Stech

## Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase.

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren  
5 zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in fester Phase,  
umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die  
Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt ( $T_p$ ) von  
(kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird. Des weiteren betrifft die  
Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Polyesterformkörpern unter  
10 Verwendung des erhaltenen Polyestermaterials zur Herstellung von  
Flaschen, Folien, Filmen und hochfesten Fäden.

Die bekannten aromatischen Polyester oder Copolyester, insbesondere  
Polyethylterephthalat und dessen Copolymere mit geringen Anteilen von  
15 beispielsweise Isophthalsäure oder Cyclohexandimethanol, Polybutylen-  
terephthalat, Polytrimethylterephthalat, Polyethylenaphthalat und deren  
Copolyestern, die als Ausgangsmaterial für Fasern, Filme, Folien und  
Verpackungen dienen, werden nach einer Schmelzpolykondensation zu  
Granulaten mittlerer Viskosität verarbeitet. Der mittlere Polykondensations-  
20 grad, ausgedrückt in der Intrinsischen Viskosität (I.V.), bewegt sich bei  
Polyethylterephthalat und seinen entsprechend niedrig modifizierten  
Copolyestern nach der Schmelzpolykondensation im Bereich zwischen  
 $0,30 - 0,90\text{ dl/g}$ .

25 Da die Herstellung von Granulaten mit einer I.V. über  $0,65\text{ dl/g}$ , insbe-  
sondere in konventionellen Autoklaven, kaum möglich ist und hohe  
Viskositäten  $> 0,80\text{ dl/g}$  eine wesentliche Kapazitätseinschränkung in der  
Schmelzpolykondensation nach sich ziehen und außerdem die Polyester  
für Lebensmittelverpackungen einen sehr niedrigen Acetaldehydwert  
30 erfordern, wird nach dem Stand der Technik der Schmelzpolykondensation  
eine Festphasenpolykondensation (SSP) angeschlossen, die zu einer  
Erhöhung der I.V. im allgemeinen um  $0,05 - 0,4\text{ dl/g}$  und zu einer

Absenkung des Acetaldehydgehaltes von etwa 25 - 100 ppm auf Werte < 1 ppm im PET (Polyethylenterephthalat) führt.

In dieser sich an die Schmelzepolykondensationsstufe anschließenden  
5 Festphasenpolykondensation wird somit die mittlere Viskosität derart  
angehoben, dass die für das entsprechende Verwendungsgebiet  
notwendigen Festigkeiten erreicht werden, der Acetaldehydgehalt bei  
Lebensmittelverpackungen entsprechend den Anforderungen abgesenkt und  
der austretende Oligomerenanteil auf ein Mindestmaß reduziert wird. Dabei  
10 ist es wichtig, dass außerdem der als Vinylester gebundene Acetaldehyd,  
auch als Depot-Acetaldehyd bezeichnet, soweit abgebaut wird, dass bei der  
Verarbeitung des Polyestergranulats zu Verpackungen, insbesondere zu  
Polyesterflaschen nach dem Streckblas- und Spritzstreckblasverfahren im  
Polyester nur ein minimaler Acetaldehyd nachgebildet wird. Speziell für die  
15 Abfüllung von Mineralwasser in Polyesterflaschen sollten in der Flaschen-  
wand aus Polyethylenterephthalat weniger als 2 ppm Acetaldehyd enthalten  
sein.

Neben der SSP sind Verfahren zur Entaldehydisierung von Polyethylen-  
20 terephthalat durch Behandlung mit Stickstoff oder mit trockener Luft, wie im  
US-Patent 4,230,819 beschrieben, bekannt. Um den geforderten niedrigen  
Acetaldehydgehalt im Material zu erhalten, werden Temperaturen bis etwa  
230 °C verwendet. Bei Verwendung von Luft ist bei derart hohen  
Temperaturen mit einem starken thermooxidativen Abbau des Polyesters zu  
25 rechnen. Beim Einsatz von Stickstoff erhöhen sich die Kosten für das Gas  
und die aufwendige Reinigung.

Im US-Patent 4,223,128 werden Temperaturen bei Einsatz von Luft als  
Trärgas oberhalb 220 °C ausgeschlossen. Die gewünschte Erhöhung der  
30 I.V. wird mit Hilfe großer Mengen trockener Luft mit einem Taupunkt von —  
40 bis — 80 °C beschrieben. Bei der in den Beispielen dieses Patent  
aufgeführten Behandlungstemperatur von 200 °C ist bei kontinuierlichen  
Verfahren, die ein mehr oder weniger breites Verweilzeitspektrum

aufweisen, die oxidative Schädigung einzelner Granulatkörner nicht auszuschließen.

5 In der SSP wird eine Kettenverlängerung der Polyester in fester Phase, um die in einer Schmelze stärker auftretenden Nebenreaktionen möglichst gering zu halten, und eine Entfernung der schädlichen Nebenprodukte erreicht. Mit dieser Kettenverlängerung, die sich in einer Erhöhung der I.V. ausdrückt, können Produkte, wie Flaschen oder Reifencord, die eine höhere Festigkeit erfordern, hergestellt werden. Da Polyester jedoch teilkristalline  
10 Thermoplaste sind, weisen sie je nach Art einen mehr oder weniger großen amorphen Anteil auf. Diese Tatsache bereitet bei der Durchführung der SSP Schwierigkeiten, da die amorphen Anteile bei den für die SSP notwendigen Temperaturen zu Verklebungen führen, die bis zum Stillstand der Produktionsanlage führen können.

15 Daher ist es außerdem bekannt, als Vorstufe zur SSP eine Kristallisation der teilkristallinen Chips aus der Schmelzepolykondensation zur Vermeidung der Klebeneigung unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre, bei Temperaturen zwischen 160—210 °C durchzuführen, wie in den US-Patenten 4,064,112, 4,161,578 und 4,370,302 beschrieben.

20 In der WO 94/17122 wird eine 2-stufige Kristallisation mit Vorheizung und Zwischenkühlung vor der SSP zur Vermeidung von Verklebungen offenbart. Die beschriebene SSP- Temperatur liegt bei Temperaturen zwischen 205  
25 und 230 °C.

Zur Verbesserung der Qualität der Chips kann, wie in JP 09249744 oder US 5,663,290 beschrieben, mit feuchtem Inertgas vor oder während der SSP gearbeitet werden oder, wie in dem US-Patent 5,573,820 offenbart, können  
30 die Chips vorher mit heißem Wasser oder direkt mit Wasserdampf intensiv bei Temperaturen bis zu 200 °C vor der Kristallisation behandelt werden. In diesem Fall ist aber bereits bei den üblichen Temperaturen von > 190 °C mit einem starken unerwünschten Abfall der I.V. durch Hydrolyse im PET zu

rechnen.

Ein weiteres Verfahren ist die Behandlung der zu kristallisierenden Chips mit gereinigtem ungetrockneten Stickstoff aus der SSP im Gegenstrom in einer

5 2. Kristallisationsstufe, wie in EP 222 714 dargelegt. Der dort beschriebene Effekt zur Reduzierung des Acetaldehydgehaltes wird eher als geringfügig bewertet.

Die bekannten Verfahren haben somit den Nachteil, dass der Einsatz von teurem, gegebenenfalls gereinigtem, Stickstoff erforderlich ist, ein großer apparativer Aufwand zur Verhütung von Verklebungen betrieben werden muß, hohe Temperaturen verwendet werden müssen, die einen entsprechenden energetischen Aufwand erfordern, oxidative Schädigungen auftreten und ein zu hoher Acetaldehydgehalt oder eine zu hohe

10 Acetaldehydnachbildung auftritt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in der festen Phase von aromatischen Polyestern und deren Copolymeren zur Verfügung zu stellen, das apparativ vereinfacht ist und gleichzeitig die besonders hohen

20 Qualitätsansprüche an den Polyester für Verpackungen bezüglich Viskosität, Farbe, Acetaldehydgehalt, Acetaldehydreformation, Oligomerenanteil beibehalten oder sogar verbessert werden.

25 Die Lösung der Aufgabe ist ein Verfahren zum Herstellen von Polyestern, umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.

30 Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Herstellung von Granulaten teilkristalliner aromatischer Polyester oder Copolyester, erhältlich aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren Methylestern, wie

Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und/oder 4,4-Bisphenyldicarbonsäure und einem oder mehreren Diole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, Bisphenol A, und/oder Diethylenglykol.

5

Diese Ausgangsverbindungen können in an sich bekannter Weise nach dem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der Ver- oder Umesterung unter Verwendung von bekannten Katalysatoren mit einer sich anschließenden Schmelzepolykondensation unter Vakuum zu Polyester-  
material, vorzugsweise zu Granulat verarbeitet werden.

10

Vorzugsweise werden Polyethylenterephthalat - Homopolymere und Copolymere mit einem Comonomergehalt von kleiner 10 Ma-% verwendet.

15

Verfahren zum Herstellen von Polyestern umfassen allgemein eine Ver- oder Umesterung, eine Schmelzepolykondensationsstufe, eine Kristallisation und gegebenenfalls eine Festphasenpolykondensation. Dadurch wird ein Polyester-  
material erhalten, das in weiteren Anwendungen, wie der Herstellung von Formkörpern, verwendet werden kann. Üblicherweise kann die Temperatur während der Schmelzepolykondensation im Endreaktor etwa 265 bis etwa 305 °C und die Verweilzeit etwa 80 – etwa 240 min. betragen. Übliche Parameter im SSP-Reaktor (davor liegt noch die übliche Kristallisationsstufe) sind: T = 180 – 230 °C; Verweilzeit = 8 – 18 Stunden.

20

25

In der Kristallisation wird das teilkristalline Polyester-  
material eingesetzt. Es kann jedes Polyester-  
material aus einer Schmelzepolykondensation erhaltene verwendet werden. Das eingesetzte Polyester-  
material kann einen Kristallisationsgrad von bis zu etwa 8%, vorzugsweise etwa 5% bis etwa 8% haben.

30

Der Taupunkt des im erfindungsgemäßen Verfahren während der Kristallisation verwendeten Gases liegt bevorzugt im Bereich von etwa –10

°C bis etwa  $-80^{\circ}$ , insbesondere im Bereich von etwa  $-13^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-78^{\circ}\text{C}$ . Der Taupunkt des Gases ist ein Maß für den Wassergehalt des Gases. Die Taupunkte sind auf einen Druck von etwa 1300 mbar bezogen. Das erfindungsgemäß verwendbare Gas hat somit einen Wassergehalt von  
 5 kleiner etwa 1300 ppm, bevorzugt etwa 1300 ppm bis etwa 0,3 ppm, insbesondere etwa 1100 bis etwa 0,3 ppm.

Als Gas mit einem gewünschten Taupunkt kann jedes kommerziell erhältlich Gas verwendet werden. Bevorzugt erfolgt jedoch eine Befeuchtung des  
 10 Gases auf den gewünschten Taupunkt mit einem Teilstrom des mit Feuchtigkeit angereicherten Gases aus dem Verfahren zur Herstellung von Polyestern selbst und/oder durch zusätzliche Befeuchtung mittels eines durch einen Waschturm geleiteten Gasstrom, der dem Hauptgasstrom wieder zugeführt wird. Das eingesetzte feuchte Gas aus dem Prozess  
 15 (Kreislaufgas) kann dazu bevorzugt über eine vorhandene Gastrocknung gefahren und damit getrocknet werden. Ein Teilstrom dieses Kreislaufgases kann über einen Bypass abgezweigt und dem Hauptstrom des getrockneten Kreislaufgases zur Taupunkteinstellung wieder zugeführt werden.

20 Beispielsweise kann ein feuchtes Gas aus einer der Stufen der Polyesterherstellung, wie der Ver- oder Umesterung, der Schmelzpolykondensation und/oder der SSP, das beispielsweise einen Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  hat in zwei Teilströme geteilt werden. Der erste Teilstrom wird getrocknet, wobei dieser nach der Trocknung beispielsweise einen Taupunkt  
 25 von etwa  $-70^{\circ}\text{C}$  hat. Der zweite Teilstrom wird nach dem Trocknen des ersten Teilstroms mit diesem wieder vereinigt. Dadurch wird ein erfindungsgemäß verwendbares Gas mit einem Taupunkt von etwa  $-35^{\circ}\text{C}$  erhalten.

30 Das Gas ist bevorzugt Luft, Stickstoff oder ein Gemisch davon, insbesondere Stickstoff.



Mittels Einstellung des Taupunkts des Gases kann das erfindungsgemäße Verfahren so gesteuert werden, dass ein gewünschter Anstieg an Viskosität (I.V.) während der Kristallisation erreicht wird. Mit steigendem Taupunkt und damit Feuchtegehalt des Gases wird der Anstieg an I.V. geringer bis bei  
 5 einem Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  im wesentlichen kein Anstieg der Viskosität mehr stattfindet. Der Taupunkt des Gases wird somit um so niedriger gewählt, je höher der Anstieg der I.V. sein soll.

Der gewünschte Anstieg der I.V. liegt bevorzugt bei etwa 0 dl/g bis etwa 0,1  
 10 dl/g. Bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0 dl/g bis etwa 0,02 dl/g liegt der Taupunkt des Gases bevorzugt bei etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-20^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,02 dl/g bis etwa 0,04 dl/g bei etwa  $-15^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-25^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,04 dl/g bis etwa 0,06 dl/g bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-40^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,06 dl/g bis etwa 0,08 dl/g bei etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-55^{\circ}\text{C}$ , bei einem gewünschten Anstieg der I.V. von etwa 0,08 dl/g bis 0,1 dl/g bei etwa  $-45^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-75^{\circ}\text{C}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der Schmelzepoly-  
 20 kondensation ein möglichst niedriger IV – Wert eingestellt und während der Kristallisation über den Tp der Zuwachs der IV (End-IV) gesteuert. Dies hat sich als besonders ökonomisch gute Lösung ergeben. Bei besonderen Anwendungen, bei denen nur sehr geringe oder gar keine IV-Zuwächse erwünscht sind, wird dann ein Gas gewählt, das einen hohen Feuchtegehalt  
 25 hat, wie mit einem Taupunkt von etwa  $-10^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-15^{\circ}\text{C}$ . Dadurch wird kein Zuwachs der I.V. während der Kristallisation erhalten und die IV bleibt konstant. Der Acetaldehydgehalt AA ist  $< 1$  ppm und der Kristallisationsgrad ist  $>45\%$ . Dadurch wird ein Polyestermaterial erhalten, das für die anschließende Verarbeitung zu Preforms außerordentlich gut  
 30 geeignet ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kristallisation bevorzugt bei Temperaturen von etwa  $150^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $230^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter etwa  $160^{\circ}\text{C}$  –

230 °C, insbesondere etwa 200 °C bis etwa 220 °C durchgeführt. Die Temperatur kann auch während der Kristallisation kontinuierlich um bis zu etwa 20 °C, insbesondere etwa 10 °C, erhöht werden.

- 5 Die Kristallisation wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt bis zu etwa 10 h, insbesondere etwa 2 bis etwa 8 h, lang durchgeführt. Die Kristallisation kann bevorzugt auch kürzer, nämlich etwa 30 bis etwa 120 min., insbesondere etwa 50 bis etwa 80 min. durchgeführt werden.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kristallisation bevorzugt in wenigstens zwei Stufen, insbesondere zwei Stufen, wie nachstehend beschrieben, durchgeführt. Dabei kann die 1. Stufe der Kristallisation bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden als die 2. Stufe der Kristallisation. Insbesondere kann die 1. Stufe der Kristallisation bei einer  
15 Temperatur von etwa 150°C bis etwa 210 °C und die 2. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 180 °C bis etwa 230 °C durchgeführt wird.

- 20 Die Verweilzeit in der 1. Stufe der Kristallisation ist bevorzugt bis etwa 2 h, insbesondere bis etwa 1 h, und in der 2. Stufe bis etwa 8 h, insbesondere 7 – 8 h.

- 25 Die 1. Stufe der Kristallisation kann unter Verwendung eines Gasstroms unter Verwirbelung, insbesondere in einem Wirbelbettreaktor, durchgeführt werden. In der 2. Stufe der Kristallisation kann das Polyestermaterial (i) unter mechanischer Störung und Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließen. Dazu kann bevorzugt die 2. Stufe der Kristallisation in einem Schachtkristallisator durchgeführt werden.

30

Zum Bereitstellen des Polyestermaterials in der 1. Stufe dieser Ausführungsform der Kristallisation in zwei Stufen, kann jedes geeignete

teilkristalline Polyestermaterial in Kugel- oder zylindrischer Form verwendet werden. Das teilkristalline Polyestermaterial kann durch Kristallisieren eines aus der Schmelzpolykondensation erhaltenen Polyestermaterials erhalten werden. Bevorzugt kann, um das Polyestermaterial in der 1. Stufe der

5 Kristallisation bereitzustellen, teilkristallines Polyestermaterial erhältlich nach der Schmelzpolykondensation, vorzugsweise Granulat, in der 1. Stufe zur Erhöhung des Kristallisationsgrad auf etwa 42 bis etwa 50% unter Verwirbelung mit einem Gasstrom bei geeigneten Temperaturen und Verweilzeiten behandelt werden. Bevorzugte Temperaturen liegen im

10 Bereich von etwa 195 bis etwa 210 °C und bevorzugte Verweilzeiten betragen von bis zu etwa 60 min., vorzugsweise etwa 20 bis etwa 55 min.

Das zur Verwirbelung verwendete Gas ist vorzugsweise Luft und/oder Stickstoff. Der Taupunkt des Gases kann zwischen -75 bis -10 °C variieren.

15

Die Herstellung des teilkristallinen Polyestermaterials kann mittels eines Wirbelbettreaktors durchgeführt. Insbesondere bevorzugt wird die 1. Stufe der Kristallisation in zwei Zonen durchgeführt, wobei die Kristallisation in der ersten Zone 1 in einem Wirbelbett mit Mischcharakteristik und in der zweiten

20 Zone 2 in einem Wirbelbett mit kontrollierter Granulatströmung durchgeführt wird.

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines Wirbelbettreaktors 20, mit dem die Kristallinität eines Polyester-Granulats auf den gewünschten

25 Grad, insbesondere auf 40 bis 48%, erhöht wird. Dabei wird das Granulat über ein Förderorgan 10 in einen mit rechteckigen Fluidisierungsflächen ausgestatteten Wirbelbettkristallisator 20 mit zwei Zonen 30,50 geführt, in dem das Granulat unter ansteigenden Temperaturen von 170 — 210 °C, insbesondere 190 — 210 °C, und Gas mit einem Taupunkt von - 10 °C bis -

30 78 °C, insbesondere - 10 °C bis -50 °C, kristallisiert wird.

Das Gas/Chipsverhältnis kann in der ersten Zone 2-4 und in der zweiten Zone 2-3, bei einer Verweilzeit von bis zu 60 min, vorzugsweise 20 - 35

min., betragen.

Die Gasführung kann in der Art erfolgen, dass das Gas über ein Lochblech verteilt, in die erste Zone 30 über eine Gaseinlassöffnung 40 mit einer  
 5 Gasgeschwindigkeit von 3,2 — 4 m /sec und in die zweite Zone 50 über eine Gaseinlassöffnung 40' mit einer Gasgeschwindigkeit von 2,1 – 3,5 m/sec. gelangt (Leerraumgeschwindigkeit) und über einen gemeinsamen Gasaustritt 60 im oberen Bereich den Kristallisator 20 wieder verlässt. Diese Art der Gasführung führt in der ersten Zone 30 zu einem Wirbelbett mit  
 10 Mischcharakteristik und in der zweiten Zone 50 zu einer Verwirbelung mit kontrollierter Granulatströmung. Der Staubanteil am Austritt des Kristallisators beträgt < 20 ppm.

Das nach der 1. Stufe der Kristallisation erhaltene Granulat hat  
 15 vorzugsweise einen Kristallisationsgrad im Chip von etwa 42 - 50 %.

Das nach der 1. Stufe erhaltene, teilkristalline Polyestermaterial, vorzugsweise Granulat, fließt in einer 2. Stufe bei für die Kristallisation geeigneten Temperaturen (i) unter geringer mechanischer Störung und Gas  
 20 im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom, und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom.

Die Stufen (i) bis (iii) der 2. Stufe der Kristallisation werden besonders bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, d.h. das Polyestermaterial durchläuft  
 25 die Stufen (i) bis (iii) in einem kontinuierlichen Strom.

Das in der 2. Stufe (i) bis (iii) verwendete Gas ist vorzugsweise Luft oder Stickstoff, insbesondere Stickstoff.

30 Die in der 2. Stufe (i) bis (iii) für die Kristallisation geeignete Temperatur beträgt vorzugsweise etwa 190 bis etwa 220 °C, bevorzugter 195 bis 215 °C, und insbesondere 208 bis 213 °C.

Die Verweilzeit des Polyestermaterials in der 2. Stufe (i) beträgt vorzugsweise etwa 30 bis etwa 60 min., in der 2. Stufe (ii) etwa 30 bis etwa 60 min., und in der 2. Stufe (iii) etwa 180 bis etwa 300 min.

- 5 Insbesondere bevorzugt wird die 2. Stufe der Kristallisation in drei Zonen eines Schachtkristallisators durchgeführt, nämlich Zone 3, 4 und 5, in denen die Schritte (i) bis (iii) der 2. Stufe durchgeführt werden. In Zone 3 wird das Granulat unter periodisch auftretenden mechanischen Störungen mit Gas im Gegenstrom, in der Zone 4 unter periodisch auftretenden mechanischen  
10 Störungen mit Gas im Gleichstrom und in Zone 5 keiner mechanischen Störung und Gas im Gleichstrom unterworfen.

- Fig. 2 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform für einen erfindungsgemäß verwendbaren einen Schachtkristallisator 70, in dem die 2. Stufe der  
15 Kristallisation durchgeführt werden kann. Das Granulat wird in der 2. Stufe, wie in Fig. 2 dargestellt, in einen kontinuierlich arbeitenden, senkrecht stehenden dreiteiligen Schachtkristallisator 70 mit einer, in der Längsachse installierten zentrierten drehbaren Welle 170 eingebracht. Im ersten und zweiten Abschnitt 80, 90 des Schachtkristallisators, Zone 3 und 4, sind Arme 180, 180' mit geringem Strömungswiderstand in bestimmten Abständen an  
20 der Welle angebracht, durch die eine periodische mechanische Störung des Schüttgutes erreicht wird. Aufgrund der Granulatbewegung wird eine Agglomeratbildung (Verklebung) des Materials verhindert. Im dritten Abschnitt 100 des Schachtkristallisators wird das Granulat in Zone 5 ohne  
25 Störung behandelt.

In der 3. und 4. Zone wird das Granulat periodisch mechanisch gestört, während in der 5. ungestörten Zone eine Verweilzeitvergleichmäßigung bei beginnender Postpolykondensation stattfindet.

30

Die Gasführung erfolgt in der Art, dass das Gas zwischen der 3. und 4. Zone (erster und zweiter Abschnitt des Schachtkristallisators) über eine Gaseinlassöffnung 140 zugeführt wird und den Kristallisator im oberen bzw.

- ersten Abschnitt 80 über eine Gasaustrittsöffnung 150 und anteilmäßig auch unteren bzw. dritten Abschnitt 100 über eine Gasaustrittsöffnung 160 wieder verlässt. Dabei wird das Gas in der 3. Zone (erster Abschnitt des Schachtkristallisators) im Gegenstrom zum Granulat und in der 4. und 5.
- 5 Zone im Gleichstrom (zweiter und dritter Abschnitt des Schachtkristallisators) geführt.

- Die Gasaustrittsöffnungen (150, 160) sind dabei bevorzugt so angeordnet, dass das durch die Gaseintrittsöffnung (140) eingeleitete Gas möglichst lange mit dem Granulat im Gegen- bzw. im Gleichstrom geführt wird, d.h. am
- 10 Anfang des ersten Abschnitts (80) und am Ende des dritten Abschnitt (100) des Schachtkristallisators (70).

- In der 3. Zone (erster Abschnitt 80 des Schachtkristallisators 70) wird das
- 15 PET-Granulat unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt mittels heißem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gegenstrom zum Granulat mit einem Gas-Schnitzelverhältnis von 1-3 und einer Verweilzeit von 30-60 min. auf 190-220 °C aufgeheizt.

- In der 4. Zone (zweiter Abschnitt 90 des Schachtkristallisators 70) wird das
- 20 PET unter periodisch einwirkender mechanischer Störung bevorzugt bei 190-220 °C mit dem Gas, insbesondere Stickstoff, im Gleichstrom bei einem Gas-Chip-Verhältnis von 0.5-1 weiter kristallisiert und vergleichmässigt. Die Verweilzeit beträgt 30-60 min.

- 25 Das in der 3. und 4. Zone auf diese Weise behandelte PET-Granulat wird bevorzugt in der ungestörten 5. Zone (Abschnitt 100 des Schachtkristallisators 70) bei einer Temperatur von 190-215 °C im Gleichstrom mit einem Gas/Schnitzel-Verhältnis von 0.1-3 in der Weise
- 30 behandelt, dass bei einer mittleren Verweilzeit von 60-180 min., neben der Aldehyd-Reduzierung und Kristallisation, hier in Abhängigkeit der Feuchtigkeit des Gases nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Postpolykondensation zwischen 0 – 0,10 dl/g I.V. – Zunahme gezielt

stattfindet.

In der 3. und 4. Zone wird das Granulat periodisch mechanisch gestört, während in der 5. ungestörten Zone eine Verweilzeitvergleichmäßigung bei  
5 beginnender Postpolykondensation stattfindet.

Die Gasführung erfolgt in der Art, dass das Gas zwischen der 3. und 4. Zone (erster und zweiter Abschnitt des Schachtkristallisators) über eine Gaseinlassöffnung zugeführt wird und den Kristallisator im oberen bzw.  
10 ersten Abschnitt über eine Gasaustrittsöffnung und anteilmäßig auch unteren bzw. dritten Abschnitt über eine Gasaustrittsöffnung wieder verlässt. Dabei wird das Gas in der 3. Zone (erster Abschnitt des Schachtkristallisators) im Gegenstrom zum Granulat und in der 4. und 5. Zone im Gleichstrom (zweiter und dritter Abschnitt des  
15 Schachtkristallisators) geführt.

Die Gasaustrittsöffnungen sind dabei bevorzugt so angeordnet, dass das durch die Gaseintrittsöffnung eingeleitete Gas möglichst lange mit dem Granulat im Gegen- bzw. im Gleichstrom geführt wird, d.h. am Anfang des  
20 ersten Abschnitts und am Ende des dritten Abschnitts des Schachtkristallisators.

Die Gesamtverweilzeit des Polyestermaterials in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese die vorstehend beschriebenen die Zonen 1 bis 5 umfasst, beträgt vorzugsweise zwischen 290 - 480 min., insbesondere 350  
25 — 450 min., wobei das Verweilzeitverhältnis, in der 1. Stufe im Vergleich zur Verweilzeit in der 2. Stufe 1: 4 bis 1: 21 ist. Insbesondere bevorzugt beträgt das Verweilzeitverhältnis in der 1. und 2. Stufe der Kristallisation, wenn diese Stufen die Zonen 1 bis 5 umfassen, eine Verweilzeit in den Zonen 3 und 4, die 1- bis 6-mal so lange ist, wie in den Zonen 1 und 2 und eine  
30 Verweilzeit in der Zone 5, die 1,5- bis 5-mal so lange ist, wie in den Zonen 3 und 4.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyestermaterial hat bevorzugt eine I.V. von etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,9 dl/g, bevorzugt etwa 0,3 dl/g bis 0,8 dl/g, besonders bevorzugt etwa 0,66 dl/g bis 0,9 dl/g, insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g. Insbesondere bevorzugt wird ein

5 Polyestermaterial eingesetzt, das eine I.V. von mindestens etwa 0,66 dl/g, bevorzugter etwa 0,66 bis 0,8 dl/g und insbesondere etwa 0,72 bis 0,8 dl/g hat, da das dabei erhaltene Material einen gewünscht niedrigen Gehalt an Acetaldehyd aufweist, nämlich < 10 ppm, insbesondere < 1 ppm, und daher geeignet ist, ohne anschließende SSP zu Polyesterformkörpern, bei denen

10 ein niedriger Acetaldehydgehalt erforderlich ist, wie Flaschen, weiterverarbeitet zu werden.

Überraschend wurde gefunden, dass beim Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens die I.V. des Polyestermaterials mittels

15 Feuchte im Gas gesteuert werden kann und somit ein Granulat gezielt hergestellt werden kann, welches den entsprechenden Flaschenapplikationen entspricht, wobei ein Granulat mit einer hohen I.V. eingesetzt werden kann.

20 Wenn Polyestermaterial mit einer I.V. von mindestens etwa 0,3 dl/g bis etwa 0,72 dl/g eingesetzt wird, wird vorzugsweise danach eine SSP durchgeführt.

Da teilkristalliner Polyester während der Kristallisation im Kristallisator und im folgenden Festphasenpolykondensationsreaktor durch eine hohe

25 exotherme Wärmeentwicklung zu erhöhter Agglomeratbildung neigen kann und diese Verklebungen so stark sein können, dass sie sich bei der Anwendung üblicher Kristallisations- und Festphasenpolykondensationsverfahren nicht mehr voneinander lösen, ist es bevorzugt, im erfindungsgemäßen Verfahren kugelförmiges Polyestermaterial einzusetzen.

30 Es können jedoch auch andere Granulatformen eingesetzt werden, wie zylinderförmiges oder schuppenförmiges Granulat.



Zylindrischen Granulate sind jedoch nicht bevorzugt, da sie wegen der Flächen und Kanten leichter verkleben und der Abrieb größer ist. Durch die Asymmetrie der zylindrischen Chips ist eine gleichmäßige Kristallisation vom Mantel zum Kern des Chips schwierig. Der Einsatz von annähernd

5 kugelförmigen Chips hat im Vergleich zum gleichgewichtigen zylindrischen Chip die Vorteile einer gleichmäßigeren Kristallisation, einer einheitlicheren Molmassenverteilung im Chip und eines 5 - 10 % höheren Schüttgewichts. Als weiterer wesentlicher Vorteil ist der bei Verwendung von kugelförmigen Chips niedrigere anfallende Staubanteil zu sehen.

10

Insbesondere bevorzugt hat das eingesetzte Granulat eine Oberfläche von 1,45 - 2.0 m<sup>2</sup>/kg, vorzugsweise 1.6 bis 1.8 m<sup>2</sup>/kg.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Granulat hat

15 vorzugsweise einen einheitlichen Kristallisationsgrad von etwa 53 bis etwa 55 %, vorzugsweise 54 %.

Das erfindungsgemäß erhaltene Granulat hat vorzugsweise einen Acetaldehydgehalt von <10 ppm, besonders bevorzugt 0.5 - 5 ppm und

20 insbesondere < 1 ppm.

Der Staubanteil des Granulats beträgt < 20 ppm, vorzugsweise nach der erfindungsgemäßen Kristallisation <10 ppm.

25 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Gases mit einem Taupunkt von kleiner gleich - 10 °C, insbesondere durch Verwendung einer Wirbelbett- und Schachtkristallisation, ein Polyestergranulat mit geringem Acetaldehydwert, geringer Acetaldehydreformation, hervorragender

30 Farbbrillanz, sehr kleinen Staubwerten, ohne Verklebungen und beim Einsatz von Chips mit hohen I.V. zwischen 0.66 — 0.90 dl/g aus der Schmelzepolykondensation, wobei auf eine anschließende Festphasenpolykondensation verzichtet werden kann, hergestellt werden

kann. Außerdem kann der Acetaldehydgehalt von 50 – 30 ppm auf 5 – 7 ppm reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterformkörpern, wobei Polyestermaterial, insbesondere Granulat, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer I.V. – Erhöhung zwischen 0 – 0,10 dl/g ohne Festphasenpolykondensation verwendet wird. Polyestermaterial kann somit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Durchführen einer Festphasenpolykondensation zum Herstellen der Polyesterformkörper verwendet werden, was wegen der geringeren Kosten und geringerem apparativen und energetischen Aufwand vorteilhaft ist.

Insbesondere kann Polyestermaterial, besonders in Form von Granulat oder Chips, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und mit einer I.V. aus der Schmelzepolykondensation von  $> 0.66$  dl/g, direkt ohne weitere Aufkondensation in einem Festphasenpolykondensationsreaktor der Verarbeitung im Streckblas- oder Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung der Polyesterformkörper zugeführt werden. Der besondere Vorteil liegt in deutlichen besseren Aufschmelzeigenschaften bei der Verarbeitung des Granulats zu Preforms. Die notwendige Schmelzenergie liegt mit Werten unter  $< 56$  kJ/kg, vorzugsweise 50 – 52 kJ/kg. Der Schmelzpunkt, gemessen nach DSC ohne vorheriges Aufschmelzen (DSCO) liegt bei um  $242 - 244$  °C in einem sehr günstigen Bereich für die Verarbeitung zu Preforms und Flaschen.

25

Die Polyesterformkörper sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen, Filamenten, Fasern und technischen hochfesten Fäden.

Die Erfindung wird nunmehr anhand einiger, in keiner Weise die Erfindung beschränkender Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Die angegebenen Eigenschaftswerte wurden hierbei wie folgt ermittelt:

Die Intrinsic-Viskosität (I.V.) wurde bei 25 °C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1 2-Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) gemessen.

5

Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde mittels photometrischer Titration mit 0,05 ethanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70:30 Gew.-Teile) bestimmt.

10

Die Bestimmung von Diethylenglykol (DEG), Isophthalsäure (IPA) und 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) im Polyester erfolgt mittels Gaschromatographie nach vorangegangener Methanolyse von 1 g Polyester in 30 ml Methanol unter Zusatz von 50 mg/l Zinkacetat im Bombenrohr bei 200 °C.

15

Die Messung des Trübungswertes in "nephelometrischen Trübungseinheiten" (NTU) erfolgte an einer 10 Gew.-%-igen Lösung von Polyester in Phenol/ Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) mit einem Nephelometer der Fa.

20

Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) in einer Küvette mit 22,2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen Norm DIN 38404, Teil 2. Gemessen wird die Intensität des Streulichtes im Vergleich zu einer Formazin-Standardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU).

25

Die Messung der Farbwerte L und b erfolgte nach HUNTER. Die Polyesterchips wurden zunächst im Trockenschrank bei  $135 \pm 5$  °C während einer Stunde kristallisiert. Die Farbwerte wurden danach ermittelt, indem in einem Dreibereichfarbmeßgerät der Farbton der Polyesterprobe mit drei Fotozellen, denen je ein Rot-, Grün- und Blaufilter vorgeschaltet war, gemessen wurde (X-, Y- und Z-Werte): Die Auswertung erfolgte nach der Formel von HUNTER, wobei

30

$$L = 10 \sqrt{Y} \text{ und}$$

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y} (Y - 0,8467 Z)}$$

5 ist.

10 Der Acetaldehydgehalt (AA) wurde bestimmt, indem der Acetaldehyd durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß aus Polyester ausgetrieben wurde und der Acetaldehyd im Gasraum des Gefäßes gaschromatographisch mit dem Head space-Injektionssystem H540, Perkin Elmer; Trägergas: Stickstoff; Säule: 1,5 m Edelstahl; Füllung: Poropack Q, 80 — 100 mesh; Probemenge: 2g; Heiztemperatur: 150 °C. Heizdauer: 90 min. bestimmt wurde.

15 Die Staubanalyse wird gravimetrisch durchgeführt. Dazu werden 1 kg Chips mit Methanol gewaschen, das Waschmittel über ein Filter abfiltriert und der Rückstand getrocknet und gewogen.

20 Das Produkt wird eingewogen und von einer Anfangstemperatur um 35 °C mit einer Heizrate von 10 K / min auf 300 °C erwärmt und anschließend der Schmelzpunkt und die für den Aufschmelzvorgang benötigte Schmelzenergie ermittelt (DSCO – entspricht der DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Methode, jedoch ohne vorheriges Aufschmelzen der Probe).

25 Die Oligomerenbestimmung im PET erfolgt durch Lösung in einer Mischung aus 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP)/ Chloroform. Das hochmolekulare PET wird mittels Methanol gefällt, abfiltriert und die Lösung unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Oligomerenrückstand erneut in einer Standardlösung, bestehend aus Toluol in HFIP / Chloroform  
30 in Lösung gebracht und mittels Gel Permeation Chromatography (GPC) der Oligomerengehalt bestimmt.

Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades (KTG) wird dreimal die Dichte von 30 Chips in einem Dichtegradienten mit einem Tetrachlorethan/Heptan-Gemisch bei 23 °C ermittelt und berechnet nach

- 5 Die Ermittlung der Schmelzenthalpie (Heat of Fusion; HOF) erfolgt getrennt von der DSCO – Analyse in der Weise, dass die PET – Einwaage in 50 K – Schritten bis auf 200 °C erwärmt, 5 min. gehalten und anschließend mit 10 K / min. bis auf 300 °C erhitzt wird und die verbrauchte Energie in kJ/kg zu bestimmen ist.

10

#### Beispiel 1 (Vergleich)

- 15 Im Beispiel 1 wurden amorphe Kugelchips mit einem Gewicht von 15,5 mg / Chips und mit einer Oberfläche von 1.55 m<sup>2</sup>/kg, einem Schüttgewicht von 840 kg/m<sup>3</sup> und einer I.V. von 0.612dl/g, aus dem Schmelzepolykondensationsverfahren zur Herstellung von leicht modifiziertem PET für Flaschen für die Befüllung mit Süßgetränken kristallisiert und festphasenpolykondensiert.

20

#### Einsatzmaterial im Beispiel 1

Katalysatorgehalt Sb: 200 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%

Die Ergebnisse des Beispiels 1 werden in der Tabelle 1 und die Ergebnisse aus dem Beispiel 2 – 4 in Tabellen 2 - 4 und in der Anlage 1 dargestellt.

Tabelle1, Beispiel 1

(Standardkristallisation mit nachfolgender SSP, Taupunkt -75°C im SSP-Reaktor)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zone 1 und 2) Wirbelbettkristallisa- tor VWZ: 60min. T: 200°C	2. Kristallisation Schachtkristallisa- tor (Zonen 3 bis 5) VWZ: 180min. T: 215°C	SSP  VWZ: 12Std. T: 207.5°C Delta I.V.= 0.240[dl/g]
I.V. [dl/g]	0.60	0.62	0.64	0.84
COOH [mmol/kg]	30	27	26	26
DSCO [°C]	-	-	-	244
Farbe L	83	85.1	88.1	89.4
Farbe b	-3.3	-1.0	-0.6	-0.6
AA [ppm]	55	8.8	1	0.2
KTG [°C]	-	46.1	53.1	55.2
HOF [kJ/kg]				58.6
Oligomere [%]	-			0,6
Staub [ppm]	< 10	-	-	< 20

- 5 Im Beispielen 2 - 4 wurden amorphe Kugelchips mit einem Gewicht von 14 mg / Chip und mit einer Oberfläche von 1.61 m<sup>2</sup>/kg, einem Schüttgewicht von 880 kg/m<sup>3</sup> und einer I.V. von 0.74 – 0,76 dl/g, aus dem Schmelzepolykondensationsverfahren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

10

Im Beispiel 2 wurden diese Chips bei einem Taupunkt von -75 °C, -30 °C und -15 °C im Trägergas Stickstoff, einer Verweilzeit von 7,6 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 °C kristallisiert.

- 15 Einsatzmaterial im Beispiel 2:  
Katalysatorgehalt Sb: 250 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%,

Beispiel 2

Tabelle2, Beispiel 2 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -75 / -30 / -15 °C im Gaskreislauf)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 52min. T: 205°C Tp Gas -75 /-30/-15°C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 403 min. T: 213°C Tp Gas -75 /-30 / -15 °C
I.V. [dl/g]	0.76	0.73 – 0.74	0.87 / 0.82 / 0.76
COOH [mmol/kg]	25	-	14 / 19 / 20
DSCO [°C]	-	-	243 / 242 / 239
Farbe L	81	-	85
Farbe b	-3	-	0 – 0,5
AA [ppm]	42	5 – 6	0,7 / 0.6 / 0.5
KTG [°C]	-	48 – 50	54
HOF [kJ/kg]	-	-	57.5 / 54.2 / 54.3
Oligomere [%]	-	-	0.8
NTU	6.5	-	2 – 4
Staub [ppm]	< 10	-	13.7

5

In einem weiteren Beispiel 3 wurden amorphe Kugelchips nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem Taupunkt von -39, °C, -30 °C, -17 °C im Trägergas Stickstoff, einer Verweilzeit von 7,6 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 ° kristallisiert.

10

Einsatzmaterial im Beispiel 3 und 4:

Katalysatorgehalt Sb: 220 ppm, IPA: 2 Ma-%, DEG: 1,4 Ma-%

Beispiel 3

Tabelle 3, Beispiel 3 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -39 / -30 / -17 °C im Gaskreislauf)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 52min. T: 205°C Tp Gas -39 /-30/-17°C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 403 min. T: 213°C Tp Gas -39 /-30 / -17 °C
I.V. [dl/g]	0.74-0.75	0.73 - 0.74	0.82 / 0.80 / 0.76
COOH [mmol/kg]	20	-	15 / 17 / 22
DSCO [°C]	-	-	243 / 240 / 240
Farbe L	80	-	86
Farbe b	-3	-	0 - 0.5
AA [ppm]	35	5	0.5 - 0.6
KTG [°C]	-	48 - 50	55
HOF [kJ/kg]	-	-	54 - 56
Oligomere [%]	-	-	0.9 - 1.0
NTU	3 - 5	-	2
Staub [ppm]	< 10	-	15.4

5

Im Beispiel 4 wurden amorphe Kugelchips nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einem Taupunkt von -39 im Trägergas Stickstoff, einer verringerten Verweilzeit von 6,7 Stunden bei Temperaturen zwischen 205 und 213 ° kristallisiert.

10



### Beispiel 4

Tabelle 4, Beispiel 4 (Kristallisation bei einem Taupunkt von -39 °C im Gaskreislauf bei verkürzter Verweilzeit)

Analysen	Einsatzmaterial Kugelförmige Chipsform	1. Kristallisation (Zonen 1 und 2) Wirbelbettkristallisator VWZ: 46min. T: 205°C Tp Gas – 39 °C	2. Kristallisation (Zonen 3 bis 5) Schachtkristallisator VWZ: 353 min. T: 213°C Tp Gas -39 °C
I.V. [dl/g]	0.74	0.73	0.81
COOH [mmol/kg]	20	-	
DSCO [°C]	-	-	
Farbe L	81	-	86
Farbe b	-3	-	-0.5
AA [ppm]	32	7	0.6
KTG [°C]	-	48	54
HOF [kJ/kg]	-	-	52.4
Oligomere [%]	-	-	1.03
NTU	3.3	-	4.1
Staub [ppm]	< 10	-	11.9

5

Fig. 3 zeigt eine Reaktionskurve der I.V. – Entwicklung in Abhängigkeit der eingestellten Taupunkte des Gases bei gleichbleibender Antimonkonzentration im PET und bei einer Verweilzeit in der Kristallisation von 445 min.

10

Die Granulat wurde bei 180 °C über 4 Stunden in einem Challenger Trockner für die Prefromherstellung vorbereitet.

Die Verarbeitung zu Preforms erfolgte an einer Produktionsmaschine vom Typ Husky XL300P / 48 Kavitäten zu 28 g Preforms bei 295 °C beim Vergleichsprodukt und unter Temperaturabsenkung im Hotrunner auf 270 - 275 °C bei der Verarbeitung der Chips aus dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Flaschenherstellung wurde an einer Labormaschine von Sidel mit einem

Werkzeug mit Coca Cola Design unter Standardbedingungen hergestellt.

- Die Preform- und Flaschenherstellung verlief problemlos. Die Transparenz der Flaschen war gut und farbneutral. Der Acetaldehydgehalt nach der üblichen Headspacemethode lag bei den Flaschen nach dem
- 5 erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 1.0 — 2.5, Mittelwert 1.9  $\mu\text{g/l}$  im Vergleich zu den Flaschen nach der herkömmlichen Festphasenpolykondensation mit 2.5 – 3.1  $\mu\text{g/l}$ . Die mechanischen Eigenschaften der Flaschen unterschieden sich nicht.

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Herstellen von Polyestern, umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Taupunkt im Bereich von etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gas Luft, Stickstoff oder ein Gemisch davon ist.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Gas Stickstoff ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Intrinsische Viskosität I.V. des Polyestermaterials während der Kristallisation um etwa 0 bis etwa  $0,11\text{ dl/g}$  ansteigt.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Taupunkt des Gases in Abhängigkeit von dem gewünschten Anstieg an I.V. eingestellt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche wobei die Kristallisation bei Temperaturen von etwa  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Temperatur während der Kristallisation kontinuierlich um bis zu etwa  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kristallisation bis zu etwa 10 h durchgeführt wird.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Kristallisation in wenigstens zwei Stufen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt wird als die 2. Stufe der Kristallisation.
- 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 150°C bis etwa 210 °C und die 2. Stufe der Kristallisation bei einer Temperatur von etwa 180 °C bis etwa 230 °C durchgeführt wird.
- 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die 1. Stufe der Kristallisation bis etwa 2 h und die 2. Stufe bis etwa 8 h durchgeführt wird.
- 20
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei die 1. Stufe der Kristallisation unter Verwendung eines Gasstroms unter Verwirbelung durchgeführt wird.
- 25
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die 1. Stufe der Kristallisation in einem Wirbelbettreaktor durchgeführt wird.
- 30
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei in der 2. Stufe der Kristallisation das Polyestermaterial (i) unter mechanischer Störung in Gas im Gegenstrom, (ii) unter mechanischer Störung und Gas im Gleichstrom und (iii) ohne mechanische Störung und Gas im Gleichstrom fließt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die 2. Stufe der Kristallisation in einem Schachtkristallisator durchgeführt wird.
- 5 18. Verfahren zum Herstellen eines Polyesterformkörpers, wobei Polyestermaterial, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche verwendet wird.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der Polyesterformkörper ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Flaschen, Folien, Filmen, Filamenten, Fasern und technischen hochfesten Fäden.
- 15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, wobei Polyestermaterial ohne Durchführen einer Festphasenpolykondensation in einer anschließenden Reaktionsstufe zum Herstellen der Polyesterformkörper verwendet wird.

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren  
5 zur Herstellung von hochkondensierten Polyestern in fester Phase,  
umfassend eine Kristallisation eines Polyestermaterials, wobei die  
Kristallisation in Anwesenheit eines Gases mit einem Taupunkt von (kleiner  
gleich)  $\leq$  etwa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird. Des weiteren betrifft die Erfindung  
ein Verfahren zum Herstellen von Polyesterformkörpern unter Verwendung  
10 des erhaltenen Polyestermaterials zur Herstellung von Flaschen, Folien,  
Filmen und hochfesten Fäden.

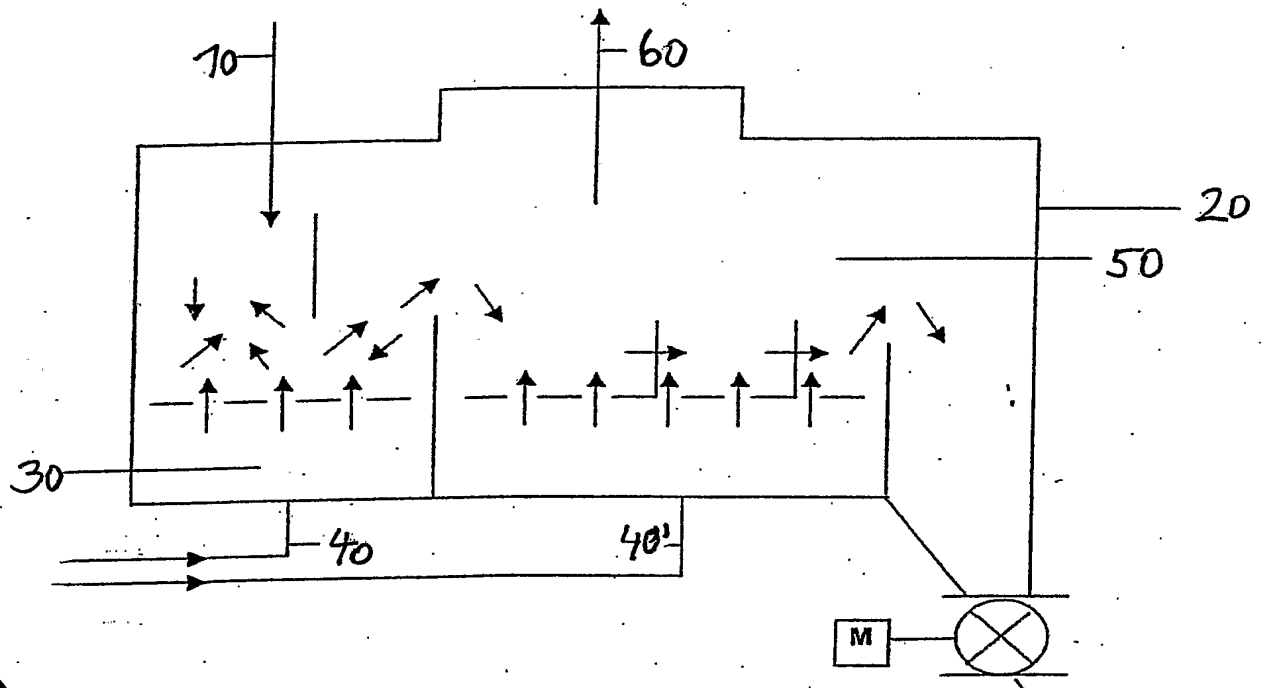


Fig. 1

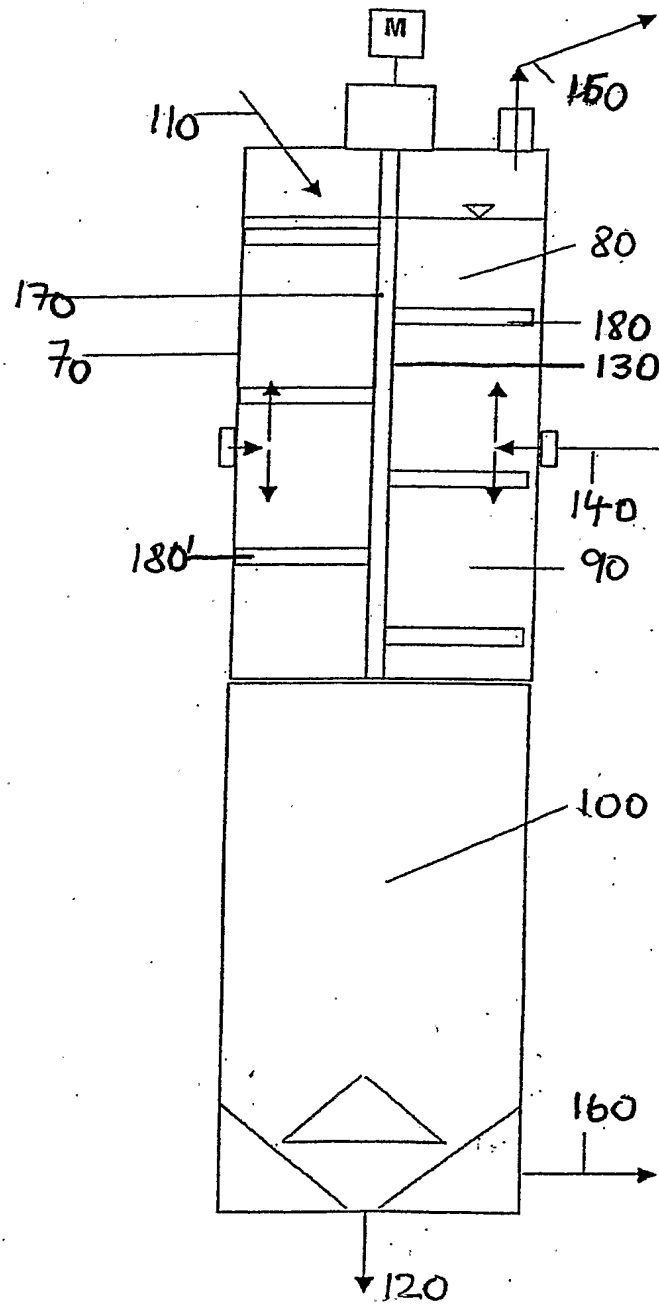


Fig. 2



# IV Anstieg vs. Taupunkt

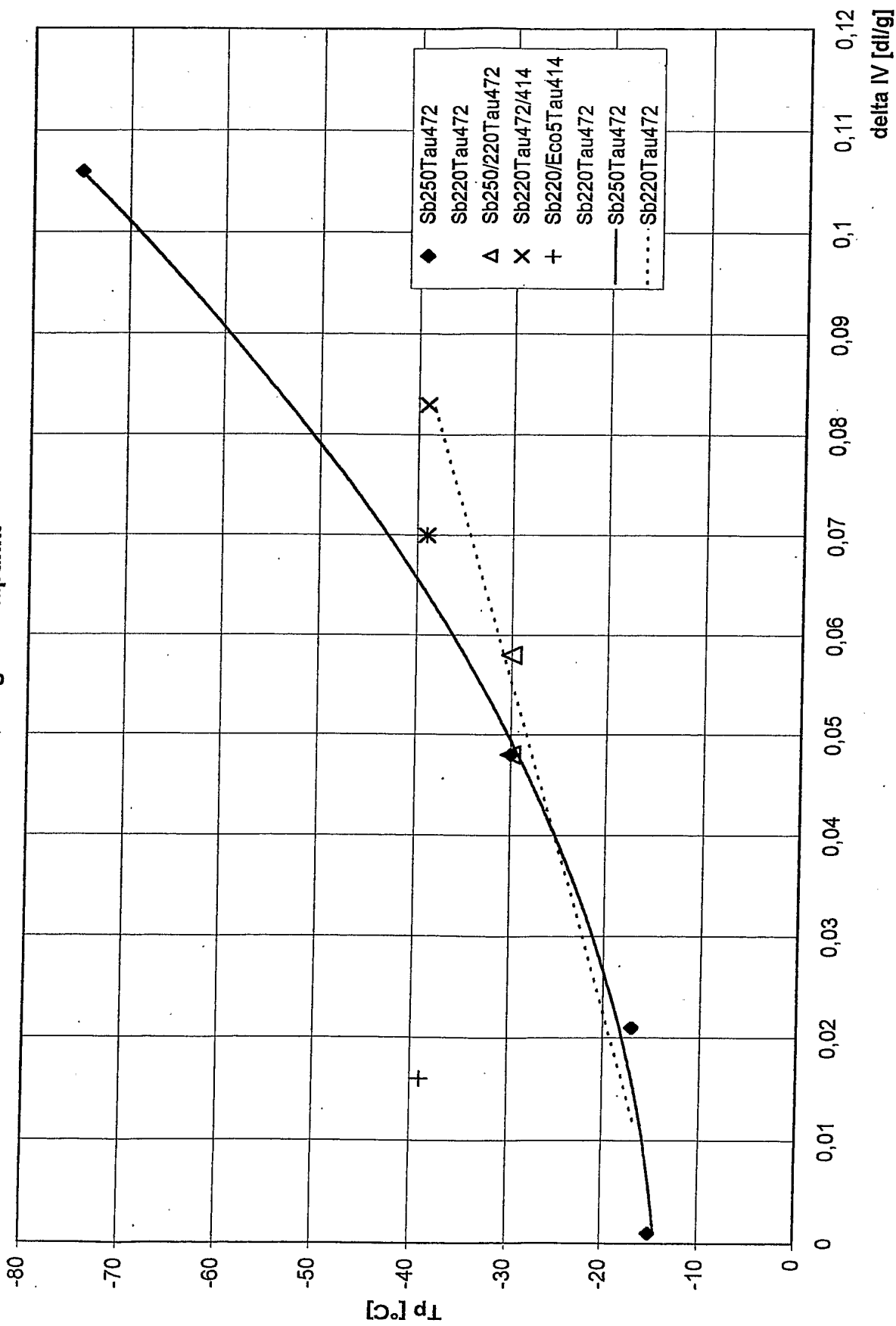


Fig. 3